

SÉRIE A, N° 142

N° D'ORDRE : 164

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Léopold GOLDENBERG

Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — Étude comparative de quelques dérivés du N-Butyl-Benzène et Sec. Butyl-Benzène.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 juillet 1926 devant la Commission d'examen

Président : M. JEAN PERRIN

Examineurs : { M. V. AUGER
 { M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1926



SÉRIE A, N° 142
N° D'ORDRE : 164

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Léopold GOLDENBERG

Licencié ès sciences

- 1^{re} THÈSE. — Étude comparative de quelques dérivés du N-Butyl-Benzène et Sec. Butyl-Benzène.
2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 juillet 1926 devant la Commission d'examen

Président : M. JEAN PERRIN
Examineurs : { M. V. AUGER
 { M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen M. MOLLIARD, *Professeur*, Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. {
P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER,
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.

	ÉMILE PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT	Minéralogie.
	H. ANDOYER	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	E. HAUG	Géologie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	L. MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	H. ABRAHAM	Physique.
	E. CARTAN	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE	Physiologie générale.
<i>Professeurs</i>	E. VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
	A. COTTON	Physique générale.
	J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	Charles FABRY	Physique.
	Charles PÉREZ	Zoologie.
	A. LEDUC	Physique théorique et physique céleste.
	Léon BERTRAND	Géologie appliquée et géologie régionale.
	R. LESSPIEAU	Théories chimiques.
	E. RABAUD	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER	Physiologie comparée.
	É. BLAISE	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD	Botanique.
	C. MAURAIN	Physique du globe.
	P. MONTEL	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT	Anatomie et Histologie comparées.
	O. DUBOSQ	Biologie maritime.
	G. JULIA	Mathématiques générales.
	A. JOB	Chimie générale.
	N.	Géographie physique.
	N.	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	E. HÉROUARD	Zoologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P.C.N.).
	G. SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
	E. PÉCHARD	Chimie (Enseignement P.C.N.).
	V. AUGER	Chimie analytique.
	M. GUICHARD	Chimie minérale.
	A. GUILLET	Physique.
	C. MAUGUIN	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM	Botanique.
	A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.
	A. DEREIMS	Géologie.
	R. DONGIER	Physique du globe.
<i>Secrétaire</i>	Daniel TOMBECK.	



A MONSIEUR AUGUSTE BÉHAL

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris
Commandeur de la Légion d'honneur

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR MARCEL SOMMELET

Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien des Hôpitaux
Chevalier de la Légion d'honneur

Témoignage de profonde gratitude.

A MES PARENTS

Faible tribut d'une grande et affectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE COMPARATIVE De quelques dérivés du N-Butyl-Benzène et Sec. Butyl-Benzène

INTRODUCTION

La réaction de Friedel et Crafts qui rend des services si importants dans la synthèse organique, présente un grand désavantage quand il s'agit de l'appliquer à la préparation des carbures homologues du benzène, à chaîne latérale normale. Elle donne lieu à des transpositions moléculaires, dues vraisemblablement à l'action du chlorure d'aluminium sur l'halogénure d'alcoyle, avec formation d'un carbure éthylénique et élimination d'une molécule d'hydracide. Le carbure éthylénique ainsi engendré, réagit sur le noyau benzénique, pour donner naissance à un carbure à chaîne latérale ramifiée.

Ainsi, l'action du bromure de butyle normal sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, donne naissance principalement au butylbenzène secondaire, de formule

$$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{C}^2\text{H}^5$$
, et à un peu de butylbenzène normal.

La formule indiquée plus haut a été démontrée par Radziszewski, (1), par la voie synthétique. Cet auteur, en faisant réagir le zinc-éthyle sur l'éthylbenzène- α -bromé, en solution étherée, obtint un produit distillant à 170-172 degrés sous la pression ordinaire. Le point d'ébullition correspond avec celui que donnent les auteurs qui ont préparé le

1. Radziszewski, *Ber. Chem. Gesel.*, 9, p. 260.

même carbure par le bromure de butyle normal, le benzène et le chlorure d'aluminium.

Les carbures homologues du benzène à chaîne latérale normale, s'obtiennent de façon plus sûre quand on s'adresse à la réaction de Fittig et Tollens ; celle-ci présente le grand avantage de ne pas donner lieu à des transpositions moléculaires comme le fait le chlorure d'aluminium.

Pour démontrer que le carbure formé par le chlorure d'aluminium agissant sur le mélange de benzène et de bromure de butyle normal est différent de celui qu'on obtient par l'action du sodium sur le mélange de bromure de phényle et de bromure de butyle normal, je me suis proposé d'étudier un certain nombre de dérivés de ces deux carbures, de manière à pouvoir mettre en parallèle leurs constantes physiques, en particulier des dérivés cristallisés, pour lesquels les points de fusions offrent un excellent moyen de comparaison.

Dans ce but, et d'après les conseils de M. le Professeur Béhal, j'ai étudié l'action de l'acide nitrique sur le butylbenzène normal, les dérivés nitrés du carbure secondaire étant déjà connus.

La nitration du butylbenzène normal par l'acide nitrique à différentes concentrations et même en présence de l'acide sulfurique, m'a toujours donné un mélange de l'ortho et du para nitrobutylbenzène. Ce mélange d'isomères, qu'on ne peut pas séparer par la distillation fractionnée, a été réduit directement par le fer et l'acide acétique ; les deux dérivés nitrés ayant été ainsi transformés en amines, la cristallisation fractionnée des sulfates, m'a donné la possibilité de séparer les deux amines isomériques.

En possession des ces amines j'ai préparé un certain nombre de dérivés pour mieux caractériser le carbure et surtout l'existence des deux isomères.

En dehors des dérivés nitrés du butylbenzène normal, j'ai étudié comparativement une série de composés résultant de l'action de différents réactifs sur les chlorométhyl-n-butyl et sec. butyl benzène.

D'après les conseils de M. le Professeur Sommelet, j'ai

étudié l'action de la chlorhydrine méthoxyméthylénique sur les deux carbures en présence du chlorure stannique.

Ainsi que M. le Professeur Sommelet l'a démontré (1), le groupe monovalent CH^3Cl de l'éther-oxyde méthylique monochloré, se fixe sur le noyau benzénique, en présence du chlorure stannique comme agent de condensation, le reste OCH^3 s'éliminant à l'état d'alcool méthylique.

Le groupement monovalent CH^3Cl se fixe sur le noyau benzénique en position para par rapport au groupement alcoylé. La position para est prise, le groupe CH^3Cl se place en ortho.

La réaction indiquée plus haut m'a permis de préparer les deux chlorométhyl-butylbenzènes.

L'existence dans la molécule d'un atome d'halogène assez mobile, m'a facilité la préparation d'un assez grand nombre de dérivés inconnus jusqu'à présent et qui permettent de caractériser les deux carbures.

Avant de commencer l'exposé des résultats obtenus, je me permets d'adresser à M. le Professeur Béhal, l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissants pour le grand honneur qu'il m'a fait de m'accepter dans son laboratoire, ainsi que pour l'intérêt qu'il m'a constamment montré au cours de ces recherches.

Quant à M. le Professeur agrégé M. Sommelet, je me fais un devoir de lui exprimer ici toute ma reconnaissance. Son appui, ses conseils et ses encouragements, ont été pour moi de la plus haute valeur. Qu'il me soit permis de lui adresser ici mes sincères remerciements.

L'ensemble d'expériences et de résultats qui constituent ce travail, sera exposé dans l'ordre suivant :

Chapitre premier :

Préparation de la matière première : N-butyl et sec. butylbenzènes.

Chapitre II :

1° a) Dérivés nitrés du butylbenzène normal ; b) Amines

1. M. Sommelet, Comptes rendus, 157, (1913), p. 1443.

et leurs dérivés cristallisés : sulfates et dérivés acétylés ;

c) Phénols et leurs dérivés : éthers-oxydes méthyliques.

2° Détermination de la constitution des dérivés nitrés.

Chapitre III :

1° a) Condensation de la chlorhydrine méthoxyméthylénique avec les N-butyl et sec. butylbenzènes ; b) Détermination de la constitution de ces produits.

2° Alcools n-butyl et sec. butylbenzyliques et leurs dérivés : éthers-sels, éthers-oxydes et allophanates.

3° Aldéhydes n-butyl et sec. butylbenzoïques et leurs dérivés : semicarbazones et oximes.

4° Acides n-butyl et sec. butylbenzoïques et leurs dérivés : amides et anilides.

5° N-butyl et sec. butylbenzène-acétonitriles.

6° Carbures homologues du diphénylthane : Di-n-butyl et Di-sec. butyldiphénylthane.

Conclusions.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE N-BUTYL ET SEC. BUTYL-BENZÈNES.

1° Butylbenzène normal



La préparation de ce carbure, qu'on prépare facilement par la réaction de Fittig et Tollens, a fait l'objet de nombreux travaux. Je me bornerai à citer quelques auteurs seulement, qui ont obtenu ce carbure soit comme produit principal de la réaction, soit comme produit accessoire.

Radziszewski (1), prépare le butylbenzène normal, par l'action du sodium sur un mélange soit de chlorure soit de bromure de benzyle et de bromure de propyle normal, en absence de tout solvant.

Cet auteur prétend avoir obtenu un rendement égal au rendement théorique. Ce fait a de quoi surprendre, car l'action du sodium sur un mélange de deux halogénures d'alcoyle non identiques, dirigeant comme on sait la réaction dans les trois sens possibles théoriquement, on doit envisager que le rendement en carbure cherché ne peut guère dépasser les 33-40 0/0 du rendement théorique, si l'on admet que les trois transformations possibles s'effectuent avec une égale facilité.

Balbiano (2), fait réagir le sodium sur un mélange de bromure de phényle et de bromure de butyle normal, en quantités équimoléculaires, en solution benzénique.

Georges Darzens (3), a obtenu le butylbenzène normal, par

1. Radziszewski, *Ber. Chem. Gesel*, 9, p. 260.

2. Balbiano, *Ber. Chem. Gesel*, 10, p. 296.

3. Georges Darzens, *Comptes rendus*, 139, p. 868.

hydrogénation catalytique de la benzylacétone $C^6H^5(CH^2)^2-CO-CH^3$. Cet auteur réalise l'hydrogénation en présence du nickel, obtenu par réduction à 300 degrés du protoxyde anhydre NiO .

Sabatier et Mailhe (1), arrivent à un rendement de 80 0/0 en carbure, par hydrogénation catalytique de la benzoylpropa-none, $C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3$ sur le nickel à 200 degrés.

Enfin, Kunckell et Siecke (2), caractérisent par transformation en butylbenzène normal le buténylbenzène, $C^6H^5-CH=CH-C^2H^5$, qui résulte de l'enlèvement d'acide bromhydrique à l' α -bromo-butylphénone, $C^6H^5-CO-CHBr-C^2H^5$.

Pour la préparation du n-butylbenzène dont j'ai eu besoin pour ces recherches j'ai fait appel à la réaction la plus simple : action du sodium sur un mélange de bromure de phényle et de bromure de butyle normal.

Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit le mélange des deux bromures, en quantités équimoléculaires. Le sodium en fil, avec un excès de 10 0/0 sur la quantité calculée, est ajouté dans le ballon, à mesure que la réaction avance. Celle-ci se déclare d'elle-même, le liquide entre en douce ébullition que l'on maintient par l'addition progressive du sodium ; on évite ainsi la formation de quantités importantes de diphényle et de produits à point d'ébullition élevé. Le sodium ajouté, on chauffe le ballon sur un bain de sable pendant environ 5 heures.

Après refroidissement, on ajoute un peu d'alcool pour détruire l'excès de sodium : quand toute effervescence a cessé, on verse, avec précaution, le contenu du ballon dans l'eau froide. Il se forme deux couches, une aqueuse qui tient en dissolution le bromure de sodium et une surnageante, formée du carbure cherché mélangé à des produits accessoires. On décante ; la solution aqueuse est épuisée deux fois au benzène. On réunit la partie huileuse décantée avec la solution benzénique et l'on sèche le tout sur le $CaCl^2$. Après élimination du benzène par distillation au bain-marie, le résidu obtenu est rectifié à l'aide d'une colonne de Vigreux.

1. Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus*, 145, p. 1127.

2. Kunckell et Siecke, *Ber. Chem. Gesel*, 36, p. 774-775.

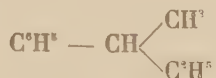
Après plusieurs tours de fractionnement, on obtient un carbure qui bout fixement à 180 degrés sous la pression ordinaire.

Conformément à la théorie, il se forme du diphényle et du dibutyle. Le premier a été caractérisé par son point de fusion qui est à 70 degrés, le second par son point d'ébullition de 126 degrés sous la pression ordinaire.

Le butylbenzène normal se forme avec un rendement de 40 à 45 0/0 ; vient ensuite le dibutyle avec un rendement de 20-25 0/0 ; le reste est formé de diphényle et de produits à point d'ébullition très élevé.

Ce carbure est un liquide incolore d'odeur agréable. Sa densité à 15°3, est 0,8845.

Butylbenzène secondaire



Ce carbure a été préparé par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de bromure de butyle normal et de benzène en excès.

Radziszewski (1), l'avait déjà obtenu en faisant réagir le zinc-éthyle sur l'éthylbenzène- α -bromé en solution étherée. Le point d'ébullition, 170-172 degrés sous la pression ordinaire, donné par cet auteur, correspond à celui du carbure que j'ai obtenu par la méthode de Friedel et Crafts.

Schramm (2) a obtenu ce carbure par le chlorure de butyle normal, le benzène et le chlorure d'aluminium. Le point d'ébullition indiqué par cet auteur, est à 171°3 173°3 sous la pression ordinaire.

Radziewanowski (3), emploie le chlorure mercurique à côté du chlorure d'aluminium et obtient le butylbenzène secondaire avec un rendement de 95 0/0 de la théorie.

1. Radziszewski, *loc. cit.*

2. Schramm, *Monatshefte f. Chem.*, 9, p. 619.

3. Radziewanowski, *Ber. Chem. Gesel.*, 27, p. 3233 et 28, p. 1138.

Enfin, Klages (1), réduit par l'alcool et le sodium le composé $C^6H^5 - C = CH - CH^3$ (l'-métho-l'-propénylbenzène) et



obtient le butylbenzène secondaire, dont les constantes physiques correspondent avec celles données par les autres auteurs.

Les synthèses indiquées plus haut, démontrent que la formule attribuée au carbure obtenu par le chlorure d'aluminium, est exacte.

274 grammes de bromure de butyle normal (deux molécules), 800 centimètres cubes de benzène sec et 45 grammes de chlorure d'aluminium, m'ont donné après un traitement convenable, 150 grammes de butylbenzène secondaire, bouillant à 172-173 degrés sous la pression ordinaire. Le rendement atteint est de 60 0/0 de la théorie. A côté du carbure secondaire, il se forme du butylbenzène normal, que j'ai caractérisé par son point d'ébullition, 180 degrés. Ce carbure se forme dans une proportion de 10 0/0 environ.

Estreicher (2), signale la formation du butylbenzène normal dans la réaction de Friedel et Crafts, quand il emploie le chlorure de butyle normal, le benzène, le chlorure d'aluminium et le chlorure mercurique.

Le butylbenzène secondaire est un liquide incolore qui possède une odeur rappelant celle du pétrole.

1. Klages, *Ber. Chem. Gesel.*, 35, 2633-2646.

2. Estreicher, *Ber. Chem. Gesel.*, 33, p. 439.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS NITRÉS DU BUTYLBENZÈNE NORMAL

Les nombreux essais effectués en vue de préparer à l'état de pureté les dérivés nitrés du butylbenzène normal, m'ont toujours conduit au même résultat : un mélange de produits qu'un traitement chimique seul m'a permis de séparer.

L'acide nitrique de densité 1,493, employé en grand excès (quatre fois la quantité théorique), donne par traitement à la glace, une huile qui passe à la première distillation entre 148 et 156 degrés sous 20 millimètres et qui est un mélange des ortho et para-nitrobutylbenzènes.

Ni la distillation fractionnée ni l'entraînement partiel à la vapeur d'eau ne m'ont permis de les séparer.

Si à l'acide nitrique de densité 1,493 on ajoute de l'acide sulfurique de densité 1,83 dans la proportion de 1 à 2 et qu'on chauffe après addition du carbure, trois heures au bain-marie, on obtient, à côté des produits cités plus haut, deux produits cristallisés.

Le premier, qui fond à 127 degrés est insoluble dans la soude et le carbonate de soude et donne à l'analyse les pourcentages suivants en azote :

7,94, 7,89, 7,91

La quantité extrêmement faible de ce produit ne m'a permis aucune recherche pour déterminer sa constitution. Néanmoins, je suppose être en présence du meta-nitro-n-butylbenzène, le pourcentage en azote demandé pour ce dernier par la théorie étant 7,82.

Le deuxième produit cristallisé est soluble à l'ébullition dans une solution de carbonate de soude. La solution alcaline, acidulée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer un

produit qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 240 degrés. C'est l'acide para-nitrobenzoïque, résultant de l'oxydation du para-nitrobutylbenzène.

La réduction du mélange des dérivés nitrés m'a donné un mélange d'amines que seule la transformation en sulfates m'a permis d'isoler à l'état de pureté.

La nitration du butylbenzène normal a été effectuée de la manière suivante : dans un ballon, contenant 200 grammes d'acide nitrique de densité 1,493 et refroidi extérieurement par la glace, on introduit goutte à goutte et à l'aide d'un tube à brome, 100 grammes de carbure. Un thermomètre plongé dans le liquide, permet de suivre la température qui, pendant la durée de la réaction varie de 23 à 28 degrés.

On laisse reposer vingt-quatre heures et on verse le contenu du ballon dans l'eau froide. Après plusieurs lavages à l'eau, au carbonate de soude et à l'eau, on sèche sur CaCl^2 .

La distillation donne une huile jaune qui passe entre 148 et 156 degrés sous 20 millimètres. Le rendement est de 98 grammes.

La réduction a été faite par le fer et l'acide acétique de la manière suivante : dans un ballon contenant 98 grammes de dérivés nitrés dissous dans 100 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute par petites portions 140 grammes de limaille de fer, en agitant continuellement.

On poursuit la réaction en ajoutant 200 centimètres cubes d'eau par petites portions. Finalement on chauffe à reflux pendant trois heures. On entraîne les bases formées par un courant de vapeur d'eau. Le distillat est épuisé au benzène et la solution benzénique séchée sur CaCl^2 .

Après distillation du solvant au bain-marie, l'extraît benzénique passe entre 127-129 degrés sous 14 millimètres en donnant une huile incolore mais qui se colore rapidement à la lumière. Le rendement est de 64 grammes.

On transforme cette huile en un mélange de deux sulfates qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Le moins soluble,

cristallisé dans l'alcool à 95 degrés fond à 257 degrés en tube capillaire.

Les eaux mères aqueuses évaporées dans le vide, déposent un deuxième sulfate qui fond à 160 degrés après cristallisation dans l'alcool à 95 degrés.

La détermination de la constitution des amines dont dérivent ces sulfates a été faite par transformation en éthers méthyliques des phénols correspondants aux amines. Ces éthers méthyliques oxydés par le MnO^4K , ont donné les résultats suivants :

L'amine dont le sulfate fond à 257 degrés a conduit à l'acide anisique. F: 182-183 degrés. ce qui démontre la position para pour le groupement —OH du phénol et par conséquent pour les groupements —NH^2 et —NO^2 de l'amine et du dérivé nitré primitifs.

L'amine dont le sulfate fond à 160 degrés a conduit par une voie analogue à l'acide ortho méthoxybenzoïque qui fond à 99 degrés. La position ortho est donc nettement démontrée.

Au cours de ces recherches, j'ai pris connaissance d'un travail publié par MM. Reilly et Hickinbottom (1), concernant les dérivés nitrés du butylbenzène normal.

Ces auteurs préparent d'abord le p-amino-n-butylbenzène par action de l'alcool butylique normal sur l'aniline, en présence du chlorure de zinc.

Par action du mélange sulfonitrique sur cette amine dissoute dans l'acide sulfurique, ils obtiennent le 2-nitro-4-amino-n-butylbenzène.

La nitration de l'acétylamino-4-n-butylbenzène, les conduit au nitro-3-acétylamino-4-n-butylbenzène. Par desacétylation et élimination du groupement —NH^2 on arrive au 3-nitro-n-butylbenzène.

Les constantes physiques données par ces auteurs pour les amines ainsi que pour leurs dérivés cristallisés, correspondent à celles que j'indique plus loin.

1. Reilly et Hickinbottom, *Chem. Soc. of London*, t. 117, p. 103-107.

Amino-2-n-butylbenzène (Orthobutylaniline)



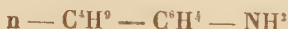
C'est une huile d'abord incolore qui se colore ensuite rapidement à la lumière. Elle se trouve dans la proportion de 40 0/0 dans le mélange provenant de la réduction du mélange des dérivés nitrés. Régénérée de son sulfate, elle distille entre 121 et 122 degrés sous 14 millimètres.

Sulfate ($\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{N}$) $^2\text{SO}^4\text{H}^2$. Ce sel forme des paillettes blanches, très solubles dans l'eau bouillante et l'alcool à 95 degrés. F. 160 degrés.

Analyse. — $\frac{1}{2}$ Substance : 2,086 ; $\text{SO}^4\text{Ba} = 1,2263$; soit, en centièmes : trouvé : 58,79 ; calculé : 58,83.

Dérivé acétylé. — Il cristallise dans l'alcool à 70 degrés. F : 100 degrés. Reilly et Hickinbottom indiquent aussi 100 degrés.

Amino-4-n-butylbenzène (Para butylaniline)



Cette aminese forme dans la proportion de 50-55 % dans la réduction des dérivés nitrés. Elle passe à la distillation entre 126 et 128 degrés sous 15 millimètres et se colore ensuite rapidement à la lumière.

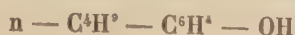
Le point d'ébullition indiqué par Reilly et Hickinbottom est 258-260 degrés sous 750 millimètres.

Sulfate ($\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{N}$) $^2\text{SO}^4\text{H}^2$. — Ce sel forme de fines aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'alcool à 95 degrés. F : 257 degrés, en tube capillaire.

Analyse. — Substance : 2,3641 ; $\text{SO}^4\text{Ba} = 1,3896$; soit, en centième trouvé : 58,77 ; calculé : 58,83.

Dérivé acétylé. — Il cristallise dans l'alcool à 95 degrés et fond à 105° degrés en tube capillaire. Reilly et Hickinbottom donnent 105 degrés comme point de fusion.

Oxy-2-n-butylbenzène. (Orthobutylphénol)



A une solution de :

Sulfate d'amine (F : 160°).....	19 gr. 80
Acide sulfurique concentré.....	10 cc.
Eau.....	150 cc.

et refroidie à 0 degré, on ajoute avec précaution et par petites fractions une solution de :

Nitrite de soude.....	7 gr.
Eau.....	10 cc.

en agitant fréquemment. Finalement on laisse reposer à 0 degré pendant une heure. On laisse le liquide revenir à la température ordinaire et on décomposa le sel de diazonium par un courant de vapeur d'eau en présence d'une solution de :

Sulfate de cuivre.....	5 gr.
Acide sulfurique concentré.....	50 cc.
Eau.....	100 gr.

Le phénol formé au cours de la décomposition est entraîné par la vapeur d'eau.

Le distillat est épuisé deux fois au benzène et la solution benzénique est lavée à la soude à 10 %. On acidule la solution alcaline par l'acide chlorhydrique et on épuise à nouveau au benzène.

On distille le solvant au bain-marie et le reste dans le vide.

Le phénol distille entre 116 et 117 degrés sous 15 millimètres et se solidifie quand on le refroidit par le chlorure de méthyle bouillant. Il fond alors à + 5 degrés.

C'est une huile jaune d'odeur phénolique.

Combustion. — Substance : 0,1436 ; $CO^2 = 0,4198$; $H^2 O = 0,1211$; soit, en centièmes : trouvé : C = 79,72 : H = 9,37 ; calculé pour $C^{10}H^{14}O$: 80,00 et 9,33.

Méthoxy-2-n-butylbenzène



Préparé par l'action du iodure de méthyle sur le phénol en solution alcaline, il distille entre 113-116 degrés sous 14 millimètres.

C'est un liquide incolore qui possède une odeur très agréable. Il se forme avec un rendement de 72 % de la théorie.

Combustion. — Substance : 0,1278 ; $\text{CO}^2 = 0,3758$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1130$; soit, en centièmes : trouvé : C = 80,19 ; H = 9,82 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$: 80,48 et 9,75.

Oxy-4-n-butylbenzène (Para butylphénol)



Préparé suivant le même mode opératoire que le précédent, ce phénol distille entre 127 et 129 degrés sous 13 mm. 5 et se solidifie quand on le refroidit par le chlorure de méthyle. Il fond alors à 23-24 degrés. Le point d'ébullition donné par Reilly et Hickinbottom est 248 degrés sous 765 millimètres et ils n'indiquent pas que le produit est solide.

La réaction au perchlorure de fer est négative.

Combustion. — Substance : 0,1632 ; $\text{CO}^2 = 0,4772$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1381$, soit, en centièmes : trouvé : C = 79,74 ; H = 9,40 ; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$; 80,00 et 9,33.

Méthoxy-4-n-butylbenzène



Il se forme avec un rendement de 75 % dans l'action du iodure de méthyle sur le phénol en solution alcaline et distille entre 118 et 122 degrés sous 15 millimètres.

C'est un liquide incolore qui possède une odeur agréable d'anis.

E. Späth (1), l'a préparé par l'action du bromure de propyle magnésium sur le chlorométhyl-4-méthoxybenzène, et donne le point d'ébullition 101-102 degrés sous 8 millimètres.

Klages (2), l'a obtenu par réduction par l'alcool et Na du 4-méthoxy-1-buténylbenzène. Il distille alors à 120 degrés sous 19 millimètres.

Combustion. — Substance : 0,1367 ; $\text{CO}_2 = 0,4024$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1136$; soit en centièmes : trouvé : C = 80,28 ; H = 9,63 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$: 80,48 et 9,75.

1. E. Späth, *Zentrabl.*, 1914, I, p. 865.

2. Klages, *Ber Chem. Gesel.*, 37, p. 3999.

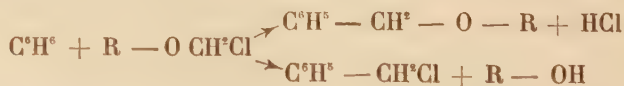
CHAPITRE III

1° a) CONDENSATION DE LA CHLORHYDRINE MÉTHOXYMÉTHYLÉNIQUE AVEC LES N-BUTYL ET SEC. BUTYLBENZÈNES

Les résultats inattendus obtenus par M. Sommelet, en faisant réagir l'hexaméthylènetétramine sur le chlorure de benzyle, paraissaient devoir se borner à ce seul exemple, vu la grande difficulté d'obtenir les homologues du chlorure de benzyle, mais les recherches entreprises par M. Sommelet dans cette direction, l'ont conduit à trouver une nouvelle méthode de synthèse du chlorure de benzyle et de ses homologues, qui offre le grand avantage de donner des produits purs avec un rendement qui varie entre 35-50 % de la théorie.

M. Sommelet (1), a essayé de condenser les éthers chlorés de la forme $R - O - CH^2Cl$ (R étant un radical $-CH^2-$, $-C^2H^5$,) avec le benzène, à basse température et en présence d'un agent de condensation.

Le chlorure d'aluminium ne convient guère, car il donne naissance à un mélange d'un éther-oxyde de l'alcool benzylique et au chlorure de benzyle :

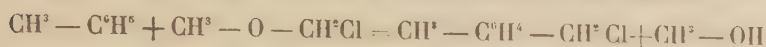


Les rendements sont très faibles et varient de 10-30 %. M. Sommelet a essayé plusieurs agents de condensation : le $SiCl^4$ ne donne lieu à aucune réaction, tandis que le $FeCl^3$ polymérise énergiquement. Seuls le chlorure de zinc, le pentachlorure d'antimoine et le chlorure stannique donnent des

1. M. Sommelet, Comptes rendus, 157, p. 1443.

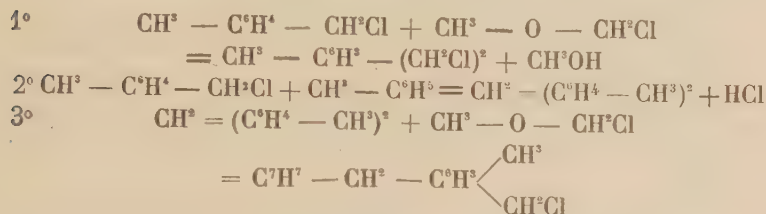
résultats plus satisfaisants. Le chlorure stannique convient le mieux, à cause de sa facilité de mise en œuvre.

Dans le cas du toluène et à raison d'un quart de molécule de chlorure stannique, on a la transformation suivante :



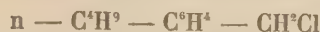
D'une façon générale, le radical $-\text{CH}^2\text{Cl}$ se place, chaque fois que cela est possible, en para par rapport à une chaîne latérale.

En dehors du produit indiqué plus haut, la condensation de l'oxyde de méthyle chloré avec le toluène, donne lieu aux trois transformations suivantes (1) :



Suivant les conseils de M. le Professeur Sommelet, j'ai étudié l'action de la chlorhydrine méthoxyméthylénique sur les deux butylbenzènes. Les rendements obtenus dans ces deux cas, dépassent 45 0/0 de la théorie ; les produits obtenus sont très purs.

Chlorométhyl-4-n-butylbenzène.



On introduit dans un ballon, un mélange de :

Butylbenzène normal.....	134 gr.
Ether méthylique monochloré.....	89 gr.
Tétrachlorure de carbone sec.....	400 cc.

et on refroidit extérieurement par la glace et le sel. Quand la température du liquide est descendue au-dessous de 0 degré, on introduit goutte à goutte et à l'aide d'un tube à brome :

Chlorure stannique..... 130 gr.

1. M. Sommelet, Comptes rendus, 180, 1925, p. 1.349.

La réaction se déclare quand on a ajouté presque la moitié du chlorure stannique et le liquide se colore peu à peu en rouge. Vers la fin, il se sépare une huile très dense. L'opération dure environ trente-cinq minutes. On laisse encore le ballon dans le mélange réfrigérant pendant une demi-heure, en agitant fréquemment.

Le liquide est versé ensuite sur la glace. Il se sépare deux couches, une inférieure chlorocarbonique et une supérieure aqueuse.

Après décantation, la solution chlorocarbonique est lavée deux fois à l'acide chlorhydrique à 25 0/0, à l'eau, à l'ammoniaque à 10 0/0, à l'eau et séchée sur CaCl_2 .

On distille le solvant au bain-marie puis, le résidu obtenu dans le vide.

Jusqu'à 133 degrés sous 18 millimètres distille un mélange du solvant restant et du butylbenzène qui n'est pas entré en réaction.

De 133-134 degrés sous 18 millimètres passe à la distillation le chlorométhyl-4-n-butylbenzène. Le rendement obtenu est de 76 grammes qui représentent 42 0/0 de la théorie.

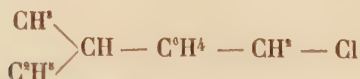
Le chlorométhyl-4-n-butylbenzène est un liquide incolore, qui possède une odeur agréable. Il ne cristallise pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance. — 0,5793 ; $\text{AgCl} = 0,4540$; soit, en centièmes : trouvé : $\text{Cl} = 19,37$; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$: 19,45.

$$E_{18} : 133-134^\circ ; \frac{D_{21^\circ}}{D_{21^\circ 5}} : 1,00549 ; \frac{D_{0^\circ}}{D_{21^\circ 5}} : 1,02036$$

Chlorométhyl-4-sec. butylbenzène



On obtient ce produit dans les mêmes conditions que son isomère. Après distillation du solvant, on recueille jusqu'à 141 degrés sous 29 millimètres 11 grammes d'un mélange de solvant, d'éther méthylique chloré et de carbure. De 141-

143 degrés sous 29 millimètres distillent 86 grammes de chlorométhyl-sec. butylbenzène, laissant un résidu de 42 gr. Le rendement obtenu, représente 47 0/0 de la théorie.

Le chlorométhyl-4-sec. butylbenzène est un liquide incolore, qui possède une odeur agréable. Comme son isomère, il ne cristallise pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance. — 0,8643 ; AgCl = 0,4412 ; soit, en centièmes : trouvé : = 19,32 ; calculé pour $C^{11}H^{15}Cl$: 19,45.

$$E_{\text{D}} : 141-143^{\circ} ; \frac{D_{15^{\circ}}}{D_{21^{\circ}5}} : 1,01245 ; \frac{D_{0^{\circ}}}{D_{21^{\circ}5}} : 1,02231$$

b) DÉTERMINATION DE LA CONSTITUTION DES CHLOROMÉTHYL-BUTYLBENZÈNES

Ainsi que M. Sommelet l'a démontré par plusieurs exemples, le radical $-\text{CH}_2\text{Cl}$ se place en para par rapport à une chaîne latérale, cela pour les carbures possédant une seule chaîne latérale.

Dans le cas des butylbenzènes, le radical $-\text{CH}_2\text{Cl}$ se place toujours en para.

Cette position a été démontrée de la manière suivante : Par action de l'hexaméthylènetétramine sur le dérivé chloré, j'ai obtenu l'aldéhyde butylbenzoïque, qui par oxydation chromique m'a donné l'acide butylbenzoïque, inconnu jusqu'à présent.

Cet acide, traité par une solution de MnO_4K à l'ébullition, se transforme en un acide phtalique.

On dissout cet acide dans l'ammoniaque, évapore à sec à basse température et reprend à l'eau. On précipite l'acide à l'état de sel d'argent, qu'on dissout dans l'alcool et traite par l'iodure de méthyle.

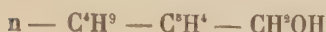
Après traitement convenable, on isole l'éther méthylique de l'acide téréphtalique, qu'on caractérise par son point de fusion.

La position para est donc nettement démontrée. Les deux chlorométhyl-butylbenzènes se sont conduits de la même manière.

2° ALCOOLS N-BUTYL ET SEC BUTYLBENZYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS : ÉTHERS-SELS, ÉTHERS-OXYDES ET ALLOPHANATES.

Alcool p-n-butylbenzylique

(I-n-butylbenzène-carbinol-4.)



On l'obtient par saponification de son éther acétique. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

Potasse en plaques.....	5 gr.
Alcool à 95°.....	20 cmc.

Quand la potasse est dissoute, on ajoute d'un seul coup,

Ether acétique de l'alcool n-butylbenzylique ... 7 gr. 50

Le mélange est chauffé ensuite trois heures à l'ébullition. Après distillation de l'alcool, on ajoute environ 20 centimètres cubes d'eau et on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée une fois à l'eau et séchée sur SO^4Na^2 . Après élimination de l'éther, l'alcool n-butylbenzylique distille entre 152 et 154 degrés (152°5) sous 21 millimètres.

C'est un liquide incolore qui ne possède pas d'odeur particulière.

Le rendement obtenu est de 4 gr. 50 qui représente 82,5 % du rendement théorique.

$$E_n : 152-154^\circ ; \frac{D_{12^\circ}}{D_{13^\circ}} : 0,9706 ; \frac{D_{0^\circ}}{D_{13^\circ}} : 0,9784$$

Combustion. — Substance : 0,2077 ; $CO^2 = 0,6063$; $H^2O = 0,1818$; soit, en centièmes : trouvé : C = 79,61 ; H = 9,72 ; calculé pour $C^{11}H^{16}O$: 80,48 et 9,75.

b) Alcool p-sec. butylbenzylique
(I-sec. butylbenzène-carbinol-4.)



Obtenu par la méthode décrite plus haut, il distille entre 152 et 154 degrés sous 26 millimètres. Le rendement de 4 grammes obtenu à partir d'un mélange de :

Ether acétique	7 gr. 50
Potasse en plaques.....	5 gr. .
Alcool à 95°.....	20 cmc.

représente 73 % de la théorie.

E_{26} : 152-154° ;

Combustion. — Substance : 0,2643; $\text{CO}^2 = 0,7790$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2334$; soit, en centièmes: trouvé : C = 80,32; H = 9,80; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$: 80,48 et 9,75.

c) Ether acétique de l'alcool p-n-butylbenzylique
(Acétate de p-n-butylbenzyl.)



Un mélange de :

Chlorométhyl-n-butylbenzène (M/20).....	9 gr. 50
Acétate de potasse fondu (1,5 mol. pour 1 mol. de dérivé chloré.....	7 gr. 50
Acide acétique.....	40 cmc.

est chauffé à l'ébullition au bain de sable pendant cinq heures. Après distillation de l'acide acétique dans le vide, on reprend le résidu par 25 centimètres cubes d'eau et on neutralise l'acide acétique restant par une solution de CO^3Na^2 à 10 %. La solution alcaline est épuisée à l'éther et la solution éthérée, lavée une fois à l'eau, est séchée sur SO^4Na^2 .

Après distillation de l'éther, on recueille 7 gr. 50 d'éther

acétique qui distille entre 156 et 158 degrés sous 21 millimètres.

Le rendement atteint dans cette réaction est de 70 % de la théorie.

$$E_{21} : 156-158 ; \frac{D_{11^{\circ}5}}{D_{13^{\circ}}} = 0,9932 ; \frac{D_{0^{\circ}}}{D_{13^{\circ}}} = 1,0027 ;$$

Combustion. — Substance : 0,3018 ; $CO^2 = 0,8363$; $H^2O = 0,2387$; soit, en centièmes : trouvé : C = 75,57 ; H = 8,78 ; calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$: 75,72 ; 8,73.

d) **Ether acétique de l'alcool p-sec. butylbenzylique.**

(Acétate de p-sec. butylbenzyl.)



Préparé comme son isomère, il distille entre 152 et 155 degrés sous 23 millimètres.

A partir d'un mélange de :

Chlorométhyl-sec. butylbenzène.....	18 gr. 50
Acétate de potasse fondu.....	15 gr.
Acide acétique.....	80 cc.

on obtient 16 grammes d'éther acétique, ce qui représente 74,5 0/0 de la théorie.

$$E_{23} : 152-155^{\circ} ; \frac{D_{12^{\circ}5}}{D_{13^{\circ}}} = 0,9934 ; \frac{D_{0^{\circ}}}{D_{13^{\circ}}} = 1,0023 ;$$

Combustion. — Substance : 0,2143 ; $CO^2 = 0,5921$; $H^2O = 0,1691$; soit, en centièmes : trouvé : C = 75,35 ; H = 8,76 ; calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$: 75,72 et 8,73.

e) **p-Ethoxy-méthyl-n-butylbenzène.**

(Ether éthylique de l'alcool p-butylbenzylique)



2,5 grammes de sodium sont dissous dans 40 centimètres cubes d'alcool absolu. Après dissolution complète du sodium,

on ajoute d'un seul coup : 10 grammes chlorométhyl-n-butylbenzène et on chauffe à reflux pendant deux heures. Après distillation de l'alcool au bain-marie, le résidu est repris par 25 centimètres cubes d'eau et épuisé à l'éther. La solution étherée est séchée sur SO^4Na^2 .

Après distillation de l'éther, on recueille 8 gr. 50 d'un produit qui bout entre 141 et 143 degrés sous 24 millimètres.

Le rendement représente 81 % de la théorie. Le p-éthoxyméthyl-n-butylbenzène est un liquide incolore qui possède une odeur agréable.

E_{24} : 141-143°

Combustion. — Substance : 0,1787 ; $\text{CO}^2 = 0,5293$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1755$; soit, en centièmes : trouvé : C = 80,78 ; H = 10,91 ; calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}$: 81,25 et 10,41.

f) p-Ethoxy-méthyl-sec. butylbenzène

(Ether éthylique de l'alcool p-sec. butylbenzylique)



Après un traitement identique au précédent, 7 grammes de chlorométhyl-sec. butylbenzène, ont donné 5 gr. 50 d'éther oxyde qui bout entre 127 et 129 degrés sous 15 millimètres. Le rendement atteint 75 0/0 de la théorie.

C'est un liquide incolore, sirupeux et d'odeur agréable.

E_{15} : 127-129°

Combustion. — Substance : 0,3066 ; $\text{CO}^2 = 0,9122$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2883$; soit, en centièmes : trouvé : C = 81,14 ; H = 10,44 ; calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}$: 81,25 et 10,41.

g) p-Phénoxyméthyl-n-butylbenzène.

(Ether phénylique de l'alcool p-n-butylbenzylique.)



A une solution de 2 grammes de sodium dans 50 centimètres cubes d'alcool absolu, on ajoute d'abord 10 grammes

de phénol et ensuite 7 grammes de chlorométhyl-n-butylbenzène et on chauffe à reflux pendant trois heures.

L'alcool est distillé au bain-marie et le résidu est repris par une solution de soude à 10 0/0. On épuise à l'éther et la solution étherée, lavée à l'eau, est séchée sur CaCl_2 .

Après élimination du solvant, l'éther phénylique distille entre 199 et 200 degrés sous 15 millimètres et se prend aussitôt en une masse cristalline. Pour le purifier, on l'étend d'abord sur une plaque poreuse et ensuite on le fait cristalliser dans l'alcool à 95 degrés. Il fond alors à 31-32 degrés en tube capillaire.

E_{45} : 199-200° ; F : 31-32° ;

Combustion. — Substance : 0,2943 ; $\text{CO}_2 = 0,9142$; $\text{H}_2\text{O} = 0,2227$; soit, en centièmes : trouvé : C = 84,71 ; H = 8,40 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{O}$: 85,00 et 8,33.

h) p-Phénoxyméthyl-sec. butylbenzène.

(Ether phénylique de l'alcool p-sec. butylbenzylique.)



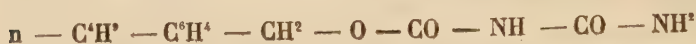
Obtenu à partir de 7 grammes de chlorométhyl-sec. butylbenzène, cet éther phénylique distille entre 195 et 196 degrés sous 15 millimètres et se solidifie aussitôt.

Après purification sur une plaque poreuse et cristallisation dans l'alcool à 95 degrés, il fond à 24-25 degrés en tube capillaire.

E_{45} : 195-196° ; F : 24-25° ;

Combustion. — Substance : 0,2676 ; $\text{CO}_2 = 0,8318$; $\text{H}_2 = 0,2019$; soit en centièmes : trouvé : C = 84,77 ; H = 8,38 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{O}$: 85,00 et 8,33.

i) Ether allophanique de l'alcool n-butylbenzylique.

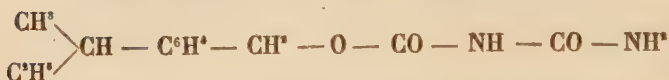


Quatre grammes d'alcool sont transformés en éther allophanique par la méthode de M. Béhal, c'est-à-dire par décomposition au rouge de l'acide cyanurique et action ultérieure de l'acide cyanique ainsi formé, sur l'alcool.

Le produit qui se prend en masse est repris à l'éther et essoré. Le produit insoluble dans l'éther est cristallisé dans l'alcool absolu. Il fond alors à 171°⁵ en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance : 0,3146 ; $SO^4 H^2 N/10 = 24$ cc. 8 ; soit, en centièmes : trouvé : N = 11,03 ; calculé pour $C^{13}H^{18}O^3N^2$: 11,20.

**j) Ether allophanique
de l'alcool sec. butylbenzylique.**

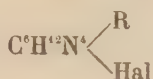


3,50 grammes d'alcool ont donné un produit qui cristallise dans l'alcool absolu et qui fond à 161 degrés en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance : 0,2631 ; $SO^4 H^2 N/10 = 20$ cc. 7 ; soit, en centièmes : trouvé : N = 11,01 ; calculé pour $C^{13}H^{18}O^3N^2$: 11,20.

3^o a) ALDÉHYDES N-BUTYL ET SEC. BUTYLBENZOIQUES ET LEURS DÉRIVES. SEMICARBAZONES ET OXIMES

L'hexaméthylènetétramine se comporte comme une base tertiaire vis-à-vis des halogénures d'alcoyle, pour donner des sels quaternaires peu stables, de la forme.



M. Delépine (1), a montré que les sels quaternaires d'hexaméthylènetétramine sont hydrolysés par l'acide chlorhydrique concentré, avec formation d'ammoniac et d'une amine primaire $\text{R} - \text{NH}^2$.

Hock (2), traite ces sels par les alcalis en solution aqueuse, en les transformant en bases huileuses, décomposables par la chaleur, ammoniac, hexaméthylènetétramine et trialcoyl-triméthylène-triamines.

M. Sommelet (3), a constaté que l'eau seule à l'ébullition est capable de transformer ces halogéno-alcoylates et en particulier ceux qui dérivent du chlorure de benzyle et des composés analogues : dans ces cas-là on obtient l'aldéhyde correspondant au dérivé halogéné mis en œuvre. A côté de l'aldéhyde, il se forme un mélange de bases volatiles, où M. Sommelet a caractérisé l'ammoniac, la monométhyl-, la diméthyl-, et la triméthylamine, ainsi que la benzylamine.

Si on porte à l'ébullition une solution : hydroalcoolique d'hexaméthylènetétramine et d'un dérivé halogéné, on obtient

1. Delépine, thèse de Paris, 1898.

2. Hock, *Brevet allemand*, n° 139394, *Zentralblatt.*, I (1903), p. 678.

3. Sommelet, *Comptes rendus*, 187 (1913), p. 882.

l'aldéhyde correspondant au radical alcoylé, avec un rendement qui varie avec le cas, mais qui peut atteindre facilement 80 0/0 de la théorie.

Les deux chlorométhyl-butylbenzènes m'ont donné les aldéhydes butylbenzoïques correspondantes avec de très bons rendements.

Aldéhyde p-n-butylbenzoïque



On obtient cette aldéhyde par l'action de l'hexaméthylène-tétramine, en solution hydroalcoolique, sur le chlorométhyl-n-butylbenzène.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit un mélange de :

Chlorométhyl-n-butylbenzène.....	9 gr.
Hexaméthylènetétramine.....	7 gr.
Alcool à 80°.....	70 cc.

et on maintient ce mélange à une douce ébullition pendant dix heures. Finalement, on distille l'alcool au bain-marie et au résidu on ajoute de l'acide sulfurique à 10 0/0, jusqu'à réaction franchement acide.

Dans ces conditions, les produits basiques volatiles, formés au cours de cette réaction et sur lesquels j'insisterai plus loin, sont retenus par l'acide sulfurique.

On procède à un entraînement de l'aldéhyde, par la vapeur d'eau.

Le distillat est épuisé deux fois au benzène et la solution benzénique est séchée sur SO^4Na^2 .

Après distillation du benzène, on traite le résidu par un excès de bisulfite de soude et on laisse reposer vingt quatre heures. La combinaison bisulfitique formée est essorée, lavée au bisulfite de soude et essorée soigneusement. Finalement on la lave avec très peu d'alcool et d'éther et on la sèche à l'air. Le rendement en composé bisulfitique atteint 7 gr.50 ce qui représente 75 0/0 de la théorie.

On décompose ce composé bisulfite par une solution de carbonate de soude à 10 0/0, en chauffant légèrement. On épuise à l'éther et sèche sur SO^4Na^2 .

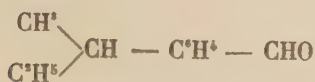
Après distillation de l'éther au bain-marie, on recueille l'aldéhyde pure, qui passe entre 140 et 141 degrés sous 23 millimètres.

C'est un liquide incolore, qui possède une odeur agréable et ne cristallise pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. L'aldéhyde s'oxyde spontanément à l'air, en donnant l'acide butylbenzoïque correspondant.

E_{25} : 140-141° ;

Combustion. — Substance : 0,2471 ; $\text{CO}^2 = 0,7357$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1909$; soit, en centièmes : trouvé : C = 81,21 ; H = 8,58 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}$ 81,48 et 8,64.

Aldéhyde p-sec. butylbenzoïque.



Un mélange de :

Chlorométhyl-sec. butylbenzène.....	9 gr.
Hexaméthylènetétramine.....	7 gr.
Alcool à 80°.....	70 cc.

m'a donné après une ébullition de dix heures et traitement identique au précédent, 11 gr. 25, de composé bisulfite, ce qui représente 85 0/0 de la théorie.

On décompose la combinaison bisulfite par une solution de carbonate de soude à 10 0/0, en chauffant très peu. On épuise à l'éther et sèche sur SO^4Na^2 .

L'aldéhyde distille à 132°5 sous 21 millimètres. Elle est incolore et possède une odeur agréable qui rappelle celle de l'aldéhyde cuminique. L'aldéhyde ne cristallise pas dans un

mélange réfrigérant de glace et de sel et s'oxyde spontanément à l'air, en donnant l'acide correspondant.

$E_{21} : 132^{\circ 5}$;

Combustion. — Substance: 0,2132; $CO_2 = 0,6315$; $H_2O = 0,1673$: soit, en centièmes: trouvé: C = 80,78; H = 8,71; calculé pour $C^{11} H^{14} O$: 81,48 et 8,64.

Semicarbazone de l'aldéhyde para n butylbenzoïque



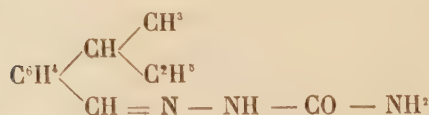
A une solution de :

Chlorhydrate de semicarbazide.....	3 gr.
Acétate de soude.....	5 gr.
Eau.....	10 cc.

on ajoute 2 gr. 50 d'aldéhyde et on agite bien. Après un repos de quelques heures, on essore, lave à l'eau et sèche à l'étuve. La semicarbazone cristallise dans l'alcool à 95 degrés bouillant et fond à 199°5 en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance: 0,1246; V: 21 cc. 1; $t_0 = 21^{\circ}$; H = 756 mm.; soit, en centièmes: trouvé: N = 18,99; calculé pour $C^{12} H^{17} ON^3$: 19,17.

Semicarbazone de l'aldéhyde para sec. butylbenzoïque



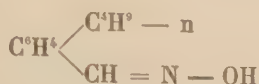
Un mélange de :

Chlorhydrate de semicarbazide.....	4 gr.
Acétate de soude.....	7 gr.
Eau.....	12 cc.
Aldéhyde sec. butylbenzoïque.....	8 gr. 50

m'a donné après traitement convenable, une semicarbazone qui cristallise dans l'alcool à 95 degrés et fond à 195 degrés en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance : 0,1392 ; V = 23 cc. 8 ; t° = 22° ; H = 753 mm. ; soit, en centièmes : trouvé : N = 19,01 ; calculé pour C¹² H¹⁷ ON³ : 19,17.

p-n-butyl-benzaldoxime



A une solution de :

Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	2 gr. 20
Carbonate de potasse.....	2 gr. 20
Eau.....	10 cc.

on ajoute 4 gr. 50 d'aldéhyde n-butylbenzoïque.

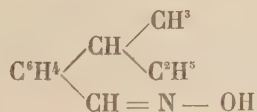
Après un repos de vingt-quatre heures, le produit est versé dans l'eau et épuisé à l'éther. La solution étherée est séchée sur carbonate de potasse.

Après élimination de l'éther, l'oxime distille entre 178 et 179 degrés sous 25 millimètres et reste liquide même après un refroidissement prolongé.

E₂₅ : 178-179° ;

Dosage d'azote. — Substance : 0,1419 ; V = 9 cc. 9 ; t° = 22° ; H = 739 mm. ; soit, en centièmes : trouvé : N = 7,82, calculé pour C¹¹H¹⁵ON : 7,90.

p-sec. butyl-benzaldoxime



L'aldéhyde sec. butylbenzoïque m'a donné après traitement identique au précédent, une oxime qui reste liquide dans un

mélange réfrigérant de glace et de sel et qui distille entre 179 et 181 degrés sous 25 mm. 5.

$E_{25.5}$: 179-181° ;

Dosage d'azote. — Substance : 0,1625 ; $V = 11$ cc. 2 ; $t^{\circ} = 21$; $H = 738$ mm. ; soit, en centièmes : trouvé : $N = 7,77$ calculé pour $C^{11}H^{15}ON$: 7,90.

Les halogénures d'alcoyles primaires se combinent à l'hexaméthylènetétramine pour donner naissance à un sel quaternaire, de la forme $C^6H^{12}N^4$, $X - CH^2R$. et ce sel se décompose sous l'influence de l'eau bouillante pour donner naissance à l'aldéhyde $R - CHO$, correspondant au reste alcoolique $R - CH^2$. Il se forme en même temps un peu de produits basiques volatiles et une quantité plus grande d'halogéno-méthylate d'hexaméthylènetétramine, à côté de la base libre.

Les produits basiques volatils sont constitués probablement par des trialkoyl-hexahydro-triazines.

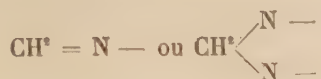
La formation de l'hexaméthylènetétramine ne peut pas être expliquée par une dissociation de l'halogéno-alcoylate, en halogénure d'alcoyl et base, car elle serait provoquée ici par l'action de l'eau seule, alors que l'acide chlorhydrique concentré ou les alcalis, ne la déterminent pas.

L'action de ces réactifs, donne naissance à un produit principal où se conserve la liaison entre l'azote et le reste alcoolique, liaison qui est admise dans le sel quaternaire lui-même.

M. Sommelet (1), explique la formation de l'aldéhyde benzoïque à partir du chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine, par une hydrolyse par l'eau bouillante du chlorobenzylate, avec mise en liberté de benzylamine, d'ammoniac et d'aldéhyde formique. Ces deux derniers se recombinent,

1. M. Sommelet, *Bull. Soc. Chim.* 13 (1913), p. 1085 ; 17 (1915), p. 82 23 (1918), p. 92.

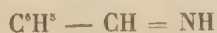
donnant naissance à des produits possédant des groupements



susceptibles de s'hydrogéner dans l'un des deux sens :



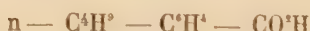
aux dépens de la benzylamine, qui passe à l'état d'imine :



L'aldéhyde benzoïque résulterait finalement de l'hydrolyse de cette imine.

ACIDES N-BUTYL ET SEC. BUTYLBENZOÏQUES ET LEURS DÉRIVÉS : AMIDES ET ANILIDES

Acide p-n-butylbenzoïque



A une solution de :

Aldéhyde n-butylbenzoïque.....	5 gr.
Acide acétique.....	20 cmc.

on ajoute une solution de :

Acide chromique.....	3.30 gr.
Eau.....	5 cmc.

Le mélange s'échauffe ; on continue à chauffer à reflux pendant deux heures, jusqu'à coloration verte.

Le contenu du ballon est versé dans l'eau et l'acide se précipite. Après essorage, on dissout l'acide dans une solution de carbonate de soude à 10 %, à chaud. L'acide n-butylbenzoïque est précipité de sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique concentré. Il se dépose alors sous la forme d'une poudre blanche, à peu près pure.

Après cristallisation dans l'alcool à 95 degrés, il fond à 102°,5 en tube capillaire.

Le rendement atteint 93 % de la théorie.

Combustion. — Substance : 0.1834 ; $CO^2 = 0.4974$; $H^2O = 0.1309$; soit en centièmes : trouvé : C 73.96, H 7.93 ; calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$: 74,15 et 7,86.

Acide p-sec. butylbenzoïque.

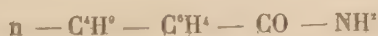


8 grammes d'aldéhyde sec. butylbenzoïque, oxydés dans les mêmes conditions que la précédente, donnent un acide qu'on purifie par dissolution dans le carbonate de soude à 10 % et par cristallisation dans l'alcool à 80 degrés. Il fond alors à 84-85 degrés, en tube capillaire.

Le rendement atteint 93 % de la théorie.

Combustion. — Substance: 0,2173; $\text{CO}^2 = 0,5799$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1551$; soit, en centièmes: trouvé: C = 72,78; H = 7,93; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2$ 74,15 et 7,86.

p-n-butyl-benzamide



On chauffe un mélange de:

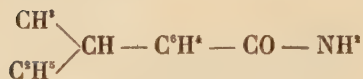
acide n-butylbenzoïque..... 1 gr. 50
pentachlorure de phosphore..... 1 gr. 75

Après une ébullition de trois heures, on verse le produit dans l'ammoniaque. L'amide se précipite sous la forme d'une poudre légèrement colorée en jaune. On l'essore, lave à l'eau et sèche à l'étuve. Elle cristallise dans l'alcool à 95 degrés, et fond à 137°5 en tube capillaire.

Le rendement est de 81 % de la théorie.

Dosage d'azote. — Substance: 0.1461; V = 40 cc. 1; t = 20 degrés; H = 758 millimètres soit, en centièmes: trouvé: N = 7.82; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{15}\text{ON}$; 7,91.

p-sec. butyl-benzamide.



On chauffe pendant trois heures :

acide sec. butylbenzoïque..... 2 gr.
pentachlorure de phosphore..... 2 gr. 35

Après traitement identique au précédent, on obtient un produit qu'on fait cristalliser deux fois dans le benzène. L'amide fond alors à 114-115 degrés en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance: 0,1532; V = 10 cc. 9; t = 22 degrés; H = 789 millimètres soit, en centièmes: trouvé N = 7,98; calculé pour C¹¹H¹⁵ON; 7,91.

p-n-butylbenzanilide.



acide n-butylbenzoïque..... 2 gr.
pentachlorure de phosphore..... 3 gr.

sont chauffé à reflux pendant trois heures. On verse finalement le produit dans l'aniline. L'anilide se précipite; on l'essore et cristallise dans l'alcool à 80 degrés. Elle fond à 126-127 degrés en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance: 0,2453; V = 12 cc. 1; t = 19 degrés; H = 737 millimètres; soit en centièmes: trouvé: N = 5,60; calculé pour C¹⁷H¹⁹ON: 5,53.

p-sec. butylbenzanilide.



Après un traitement identique au précédent, un mélange de:

acide sec. butylbenzoïque..... 2 gr.
pentachlorure de phosphore..... 2 gr. 35

m'a donné une anilide qui cristallise dans l'alcool aqueux et qui fond à 129 degrés en tube capillaire.

Dosage d'azote. — Substance: 0,2534; V = 12 cc. 2; t = 20 degrés;
H = 759 millimètres soit, en centièmes: trouvé: N = 5,46; calculé pour
C¹⁷H¹⁹ON: 5,53.

N-BUTYL ET SEC. BUTYLBENZÈNE-ACÉTONITRILES

N-butyl-4-benzèneacétonitrile



On chauffe à reflux une solution de :

Cyanure de potassium	3 gr. 50
Eau	5 cc.

et on ajoute par petites fractions et par le haut du réfrigérant une solution de :

Chlorométhyl n-butylbenzène	10 gr.
Alcool à 95°	10 gr.

Chaque addition provoque un dépôt de chlorure de potassium. Finalement on chauffe encore six heures. Après refroidissement, on reprend le produit par l'eau et on épuise à l'éther. On recueille la solution éthérée qu'on sèche soigneusement sur SO^4N^2 .

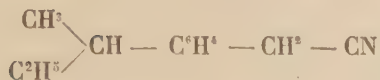
Après distillation de l'éther, une fraction obtenue entre 156-165 degrés sous 17 millimètres est distillée à nouveau. Le nitrile passe alors entre 157-161 degrés sous 15 millimètres avec un point fixe à 159 degrés.

Le rendement est de 6 grammes qui représentent 63 0/0 de la théorie. C'est un liquide incolore, assez mobile, possédant une forte odeur caractéristique aux nitriles.

E_{15} : 157-161° (159°)

Dosage d'azote. — Substance : 0,1524 ; V = 10 cc. 8 ; t = 19° ; H = 756 mm ; soit en centièmes : trouvé : N = 8, 04, calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{N}$ 8,09.

Sec. butyl-4-benzèneacétonitrile.



Dans les mêmes conditions que pour le nitrile précédent 10 grammes de chlorométhyl-sec butylbenzène, m'ont donné à une première distillation un liquide qui bout entre 158-170 degrés sous 22 millimètres. Cette fraction reprise, distille entre 161-165 degrés sous 23 mm. 5 avec point fixe 164 degrés.

Le rendement atteint 7 grammes ce qui représente 73 0/0 de la théorie.

C'est un liquide incolore et possède une odeur très désagréable.

$E_{23,5}$: 161-165° (164°)

Dosage d'azote. — Substance : 0,1635; $V = 11$ cc. 6; $t = 20^\circ$; $H = 758$ mm; soit, en centièmes : trouvé : $N = 8,03$; Calculé pour $C^{12}H^{11}N$ 8,09.

CARBURES HOMOLOGUES DU DIPHÉNYLÉTHANE

4-4'-di-n-butyl-diphényléthane



Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit 9 grammes chlorométhyl-n-butylbenzène et ensuite par petites fractions, 1 gr. 20 de sodium en fil. Le liquide entre dans une douce ébullition ; on achève la réaction en chauffant trois heures.

Après refroidissement, on ajoute un peu d'alcool et on verse avec précaution le contenu du ballon dans l'eau froide. On épuise au benzène et sèche sur CaCl_2 .

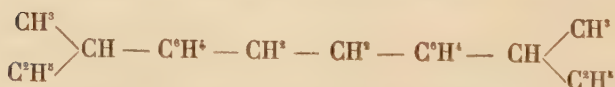
Après élimination du solvant, le carbure distille entre 237-238 degrés sous 20 millimètres et se prend aussitôt en une masse cristalline. On étend le produit sur une plaque poreuse et on le fait cristalliser ensuite dans l'éther de pétrole.

Le rendement est de 3 gr. 50, représentant 54 0/0 de la théorie.

Le carbure fond à 56 degrés en tube capillaire.

Combustion. — Substance : 0,2833 ; $\text{CO}_2 = 0,8657$; $\text{H}_2\text{O} = 0,2594$; soit, en centièmes : trouvé : C = 82,75 ; H = 10,10 ; calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{30}$: 82,98 ; 10,20.

4-4'-di sec. butyl-diphényléthane



Après un traitement identique au précédent, 9 grammes chlorométhyl-sec. butylbenzène m'a donné un carbure qui bout constamment à 231-233 degrés sous 18 millimètres et qui se prend aussitôt en masse.

Cristallisé dans l'éther de pétrole ; il fond alors à 36°5 en tube capillaire.

Le rendement atteint 4 grammes ce qui représente 61 0/0 de la théorie.

Combustion. — Substance : 0,4537 ; $\text{CO}_2 = 0,4659$; $\text{H}_2\text{O} : 0,1399$; soit, en centièmes : trouvé : C = 82,66 ; H = 10,11 ; calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{30}$: 82,98 ; 10,20.

CONCLUSIONS

I. La nitration du butylbenzène normal donne lieu à un mélange de trois isomères. La constitution de l'ortho et du para nitrobutylbenzène a été déterminée d'une façon sûre. Quant au métanitrobutylbenzène, je fais toute réserve sur sa constitution.

II. L'action de la chlorhydrine méthoxyméthylénique sur les n-butyl et sec. butylbenzènes, en présence du chlorure stannique comme agent de condensation, donne naissance aux chlorométhyl-butyl-benzènes.

La position para du groupement $\text{—CH}_2\text{Cl}$ a été déterminée par oxydation en acide téréphtalique; le point de fusion de son éther méthylique correspond à celui indiqué dans la littérature.

III. L'hexaméthylènetétramine donne avec ces dérivés chlorés les aldéhydes butylbenzoïques correspondantes.

Le mécanisme de cette réaction, qui est générale, est identique à celui indiqué par M. Sommelet pour la transformation du chlorure de benzyle en aldéhyde benzoïque et peut être résumé ainsi :

a) Hydrolyse complète du sel quaternaire d'hexaméthylènetétramine avec formation d'une amine primaire R—NH_2 , d'ammoniaque et d'aldéhyde formique.

b) Formation de bases de la forme $\text{CH}_2 = \text{N—R}$ ou

$$\begin{array}{c} \text{N=} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N=} \end{array}, \text{ qui s'hydrogènent aux dépens de l'amine, celle-ci}$$

passant à l'état d'imine.

c) Hydrolyse de l'imine en aldéhyde benzoïque et ammoniac.

IV. — Des deux carbures étudiés, le butylbenzène secondaire a toujours donné de meilleurs rendements dans les réactions étudiées.

V. — Voici la liste des corps nouveaux préparés au cours de ce travail :

- 1° Nitro 2-n-butylbenzène.
- 2° Nitro-4-n-butylbenzène.
- 3° Amino-2-n-butylbenzène.
- 4° Acétylamino-2-n-butylbenzène.
- 5° Sulfate de l'amino-2-n-butylbenzène.
- 6° Amino-4-n-butylbenzène.
- 7° Acétylamino-4-n-butylbenzène.
- 8° Sulfate de l'amino-4-n-butylbenzène.
- 9° Oxy-2-n-butylbenzène.
- 10° Méthoxy-2-n-butylbenzène.
- 11° Oxy-4-n-butylbenzène.
- 12° Méthoxy-4-n-butylbenzène.
- 13° Chlorométhyl-4-n-butylbenzène.
- 14° Chlorométhyl-4-sec. butylbenzène.
- 15° N-butylbenzène-carbinol-4.
- 16° Sec. butylbenzène-carbinol-4.
- 17° Ether allophanique de l'alcool p n-butylbenzylique.
- 18° Ether allophanique de l'alcool p-sec. butylbenzylique.
- 19° Ether acétique de l'alcool p-n-butylbenzylique.
- 20° Ether acétique de l'alcool p-sec. butylbenzylique.
- 21° Ethoxyméthyl-4-n-butylbenzène.
- 22° Ethoxyméthyl-4-sec-butylbenzène.
- 23° Phénoxyméthyl-4-n-butylbenzène.
- 24° Phénoxyméthyl-4-sec. butylbenzène.
- 25° Aldéhyde p-n-butylbenzoïque.
- 26° Aldéhyde p-sec. butylbenzoïque.
- 27° Semicarbazone de l'aldéhyde p-n-butylbenzoïque.
- 28° Semicarbazone de l'aldéhyde p-sec. butylbenzoïque.
- 29° P-n-butylbenzaldoxime.

- 30° P-sec. butylbenzaldoxime.
- 31° Acide p-n-butylbenzoïque.
- 32° Acide p-sec. butylbenzoïque.
- 33° P-n-butylbenzamide.
- 34° P-sec. butylbenzamide.
- 35° P-n-butylbenzanilide.
- 36° P-sec. butylbenzanilide.
- 37° N-butyl-4-benzènacétonitrile.
- 38° Sec. butyl-4 benzènacétonitrile.
- 39° 4,4'-di-n-butyl-diphényléthane.
- 40° 4,4'-di-sec. butyl-diphényléthane.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté .

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE .

Vu et approuvé :

Paris, le 19 Juin 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE

